

## ⑫ 特許公報(B2)

平2-60696

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 09 D 135/02

識別記号

庁内整理番号  
6779-4J

⑭ 公告 平成2年(1990)12月18日

発明の数 1 (全22頁)

## ⑮ 発明の名称 被覆用組成物

審判 昭63-20185

⑯ 特 願 昭55-150130

⑰ 公 開 昭57-74369

⑱ 出 願 昭55(1980)10月28日

⑲ 昭57(1982)5月10日

⑳ 発 明 者 稲 垣 始 広島県大竹市玖波五丁目1番15号

㉑ 発 明 者 涌 本 浩 山口県岩国市岩国二丁目7番20号

㉒ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
会社

㉓ 代 理 人 弁理士 柳 原 成

審判の合議体 審判長 瀬口 照雄 審判官 土屋 喜郎 審判官 田中 久直

㉔ 参 考 文 献 特開 昭52-98743 (JP, A) 特開 昭50-124491 (JP, A)

特開 昭51-132687 (JP, A)

1

2

## ㉕ 特許請求の範囲

1 多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーまたはそのプレポリマー(a)100重量部に対して、ガラス粉、ガラスビーズ、アルミナ、気相法で合成されたアルミナ、酸化チタン、気相法で合成された酸化チタン、シリカサンド、乾式法で合成された無水ケイ酸、湿式法で合成されたホワイトカーボン、無定形シリカ、シリカサンド、ホワイトカーボン、これらのアルキルカルボン酸塩、シランカップラーもしくはチタンカップラーによる処理物、さらにコロイダルシリカ、メタノールシリカゾル、エタノールシリカゾル、n-プロパノールシリカゾル、アルミナゾル、リチウムシリケート、アミンシリケート、および水ガラスからなる群から選ばれる1種以上の平均粒径1 $\mu$ mないし1 $\mu$ mの粉末状無機充填剤(b)を5ないし250重量部の範囲、ならびに重合開始剤(c)を0.001ないし20重量部の範囲で含有することを特徴とするプラスチック被覆用組成物。

2 多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーまたはそのプレポリマー(a)100重量部に対して、粉末状無機充填剤(b)を5ないし150重量部の範囲および重合開始剤(c)を0.005ないし10重量部の範囲で含有する特許請求の範囲第1項に記載の

組成物。

## 発明の詳細な説明

本発明は、被膜性能の優れた被覆用組成物に関する。さらに詳しくは、プラスチックの表面に被覆することにより、密着性、表面硬度、耐引掻き性、性摩耗性、耐候性、耐熱性、耐薬品性および表面光沢性などの被膜性能に優れるとともに、透明性などの光学的特性に優れ、種々の用途に利用することのできる被覆用組成物に関する。

10 従来、プラスチックの表面に保護、破損防止、表面硬度または絶縁性などの性能を付与する目的で種々の重合体を含む組成物、ワニスなどで被覆する方法が提案されている。これらの従来から知られている被覆用組成物に含まれる被膜形成要素のうちで樹脂または樹脂形成成分として具体的には、シリコン系モノマー、シリコン系オリゴマーまたはこれらの成分と種々の重合体との組成物(特開昭54-62299号公報、特開昭54-62267号公報、特開昭54-62268号公報、特開昭54-62999号公報、U.S.P.4098840号明細書、特開昭52-15426号公報、Ger.Offen.2851220号明細書、特開昭54-50041号公報、特開昭54-8640号公報、特開昭53-90339号公報、特開昭53-72077号公報、特開昭54-46272号公報、特開昭53-138476

号公報、特開昭51-97634号公報、U.S.P.3971872号明細書、Ger. Offen.2456565号明細書、G. B.2018622号明細書、U.S.P.3998991号明細書、特開昭53-47466号公報、特開昭52-138565号公報、特開昭50-34033号公報、特開昭52-82433号公報、特開昭52-128155号公報、U.S.P.3971872号明細書などを参照)、メチロールメラミンと他の硬化性成分とからなる樹脂組成物(特開昭48-80176号公報、特開昭51-126265号公報、特公昭49-36814号公報、特開昭51-119038号公報、特開昭51-119039号公報、Belg.843198号明細書、Ger. Offen.2456565号明細書、U.S.P.4018941号明細書などを参照)および多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマー(特公昭53-43553号公報、特公昭53-43984号公報、特開昭53-102936号公報、特開昭53-104638号公報、特公昭53-25354号公報などを参照)などがある。これらの被覆用組成物のうちで被膜形成要素としてシリコン系モノマー、シリコン系オリゴマーまたはこれらの成分と種々の重合体との組成物を使用した場合には、硬化に高温で長時間を要すること、被膜の可とう性が良好でないことなどの欠点があり、またメチロールメラミンと他の硬化性成分とからなる樹脂組成物を使用した場合にも、硬化に高温で長時間を要し、被膜の性能には前記同様の欠点があり、広範な用途に満足して利用できない。また、被膜形成要素として多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーを含む被覆用組成物を使用した場合には、被膜の表面硬度や耐引掻き性が充分でなく、さらには重合収縮率が大い

ために基材に大きなひずみが残る、耐衝撃性が低下してその利用範囲も限られていた。

本発明者らは、各種のプラスチックの表面の被覆用組成物を検討したところ、多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーまたはそのプレポリマー(a)、粉末状無酸充填剤(b)および重合開始剤(c)を必須成分として含有する組成物を被覆用組成物として使用すると、密着性、表面硬度、耐引掻き性、耐摩耗性、耐候性、耐熱性、耐薬品性および表面光沢性などの被膜性能に優れるとともに、透明性などの光学的特性に優れた被膜が得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーまたはそのプレポリマー

(a)100重量部に対して、ガラス粉、ガラスビーズ、アルミナ、気相法で合成されたアルミナ、酸化チタン、気相法で合成された酸化チタン、シリカサンド、乾式法で合成された無水ケイ酸、湿式法で合成されたホワイトカーボン、無定形シリカ、シリカサンド、ホワイトカーボン、これらのアルキルカルボン酸塩、シランカップラーもしくはチタンカップラーによる処理物、さらにコロイダルシリカ、メタノールシリカゾル、エタノールシリカゾル、n-プロパノールシリカゾル、アルミナゾル、リチウムシリケート、アミンシリケート、および水ガラスからなる群から選ばれる1種以上の平均粒径 $1\mu$ ないし $1\mu$ の粉末状無機充填剤(b)を5ないし250重量部の範囲、ならびに重合開始剤(c)を0.001ないし20重量部の範囲で含有することを特徴とするプラスチック被覆用組成物である。

本発明の被覆用組成物において使用される被膜形成要素のうちで樹脂形成成分は、多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーまたはそのプレポリマー(a)である。ここで多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーとは、一分子中に2個またはそれ以上のアクリル系カルボン酸エステル単位を有し、従つて一分子中に2個またはそれ以上のアクリル系不飽和炭素・炭素結合を有する化合物であり、場合によっては他の不飽和炭素・炭素結合を含有していても差し支えない。また、多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーのプレポリマーとは前記多官能性アクリル系カルボン酸エステルを予め熱重合、ラジカル重合、光重合、放射線重合などにより、たとえば2量体ないし、250量体程度の範囲に重合させたもの、またはこれらの混合物である。これらの多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーまたはそのプレポリマーを構成するアクリル系カルボン酸成分単位として具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、2-エチルアクリル酸、2-プロピルアクリル酸、2-イソプロピルアクリル酸、2-ブチルアクリル酸、2-ペンチルアクリル酸、2-ヘキシルアクリル酸、アトロパ酸、3-メチルアクリル酸、3-エチルアクリル酸、3-プロピルアクリル酸、3-イソプロピルアクリル酸などを例示することができる。前記多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーまたはそのプレポリマー(a)のうちでは、多官能性アクリル酸エステルモ

5

ノマー、多官能性メタクリル酸エステルモノマーまたはこれらのプレポリマーを使用することが好ましい。

本発明の被覆用組成物に配合される多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーとして具体的には、たとえば、

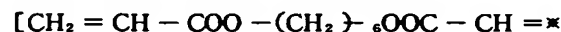
エチレングリコールジアクリレート



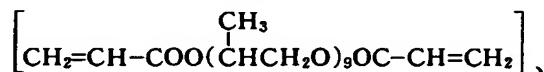
テトラエチレングリコールジアクリレート



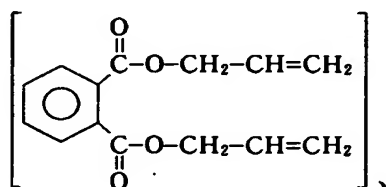
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート



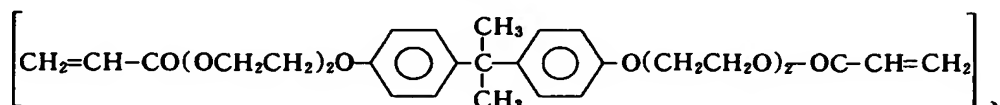
ポリプロピレングリコール (#400) ジアクリレート



o-ジアリルフタレート



m-ジアリルフタレート



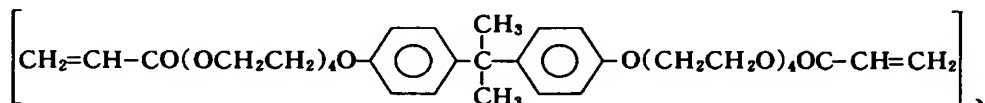
トリメチロールプロパントリアクリレート



トリメチロールエタントリアクリレート



テトラメチロールメタントリアクリレート



エチレングリシジルエーテルジアクリレート

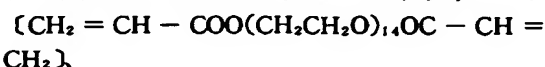
6



ノナンエチレングリコールジアクリレート



テトラデカンエチレングリコールジアクリレート

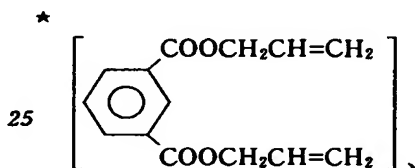


1, 3-ブタンジオールジアクリレート



ネオペンチルグリコールジアクリレート

25

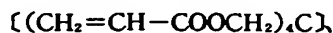


2, 2'-ビス (4-アクリロイルオキシ・ジエトキシフェニル) プロパン

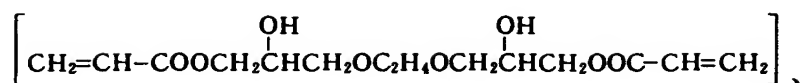
30



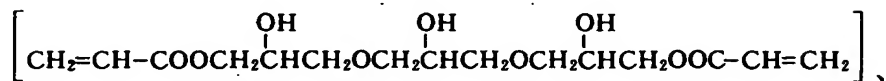
テトラメチロールメタントリアクリレート



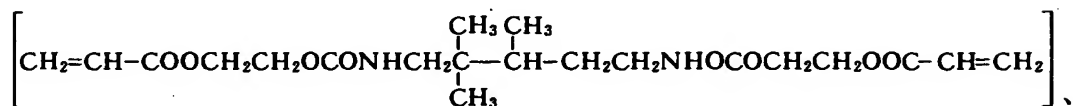
ビスフェノール・テトラエチレングリコールジアクリレート



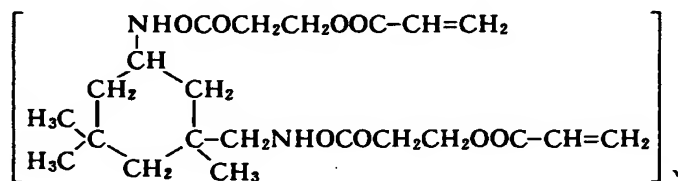
2-プロパノールジグリシジルエーテルジアクリレート 5 レート



トリメチルベンチルジウレタンジアクリレート 10

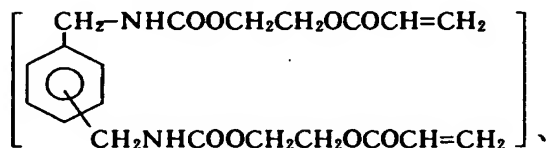


トリメチルシクロヘキシルジウレタンジアクリレート 15 レート

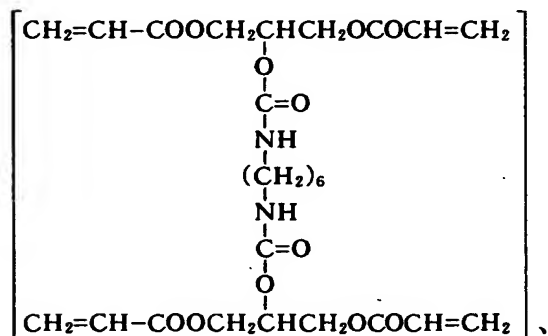


1, 6-ヘキシルジウレタンポリグリコールジアクリレート  $*(\text{CH}_2)_6\text{NHOC}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}_2$   
 $n = 4 \sim 5$

$[\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CONH}]_{25}$  キシリレンジウレタンジアクリレート



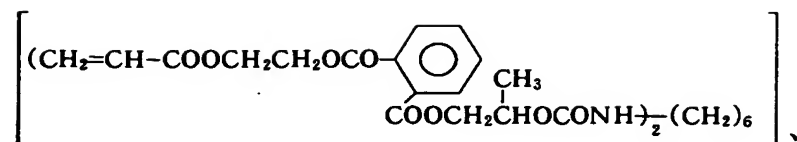
1, 6-ヘキシルジウレタングリセリンテトラアクリレート



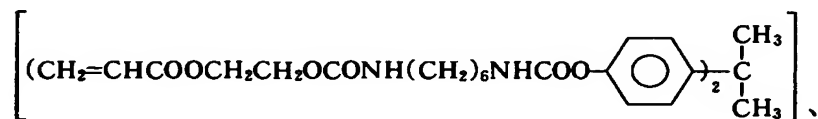
1, 6-ヘキシルジウレタンジフタル酸ジアクリレート

9

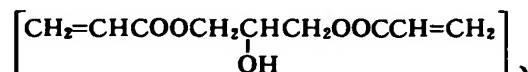
10



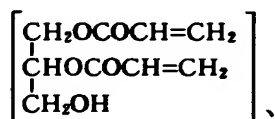
ビスフェノール-A-ヘキシルジウレタンジアクリレート



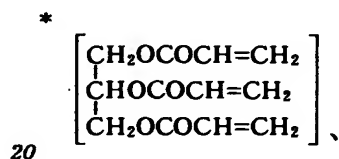
グリセリン 1, 3-ジアクリレート



グリセリン 1, 2-ジアクリレート

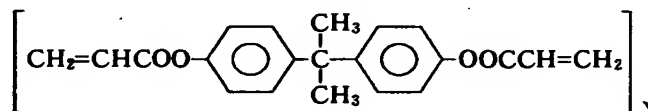


グリセリントリアクリレート

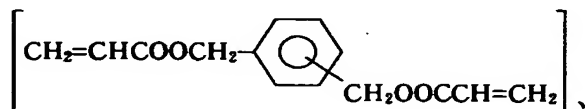


ビスフェノールAジアクリレート

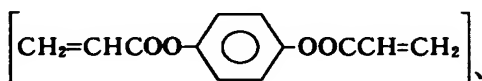
\*



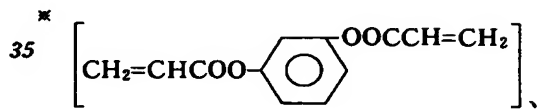
キシリレングリコールジアクリレート



ヒドロキノンジアクリレート

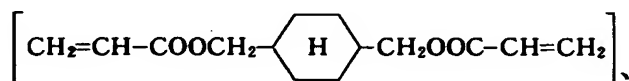


レゾルシンジアクリレート



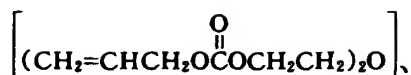
シクロヘキシルジメタノールジアクリレート

\*

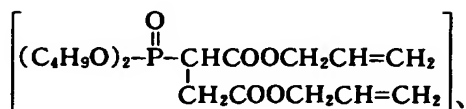


ジアリルジエチレングリコールジカーボネート

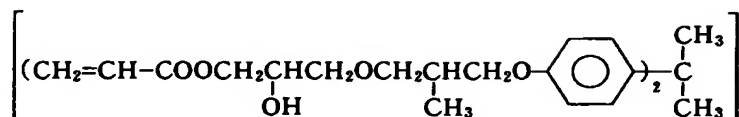
11



ジアリルジブチルホスホノサクシネート



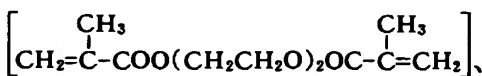
\*



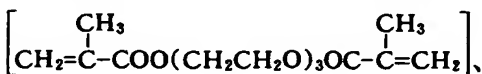
などがあげられ、これらの多官能性のアクリレート結合のうちの一部がメタクリレート結合に置換された多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーを用いることもできる。また、メタクリル酸エステルモノマーとしては、たとえば、エチレングリコールジメタクリレート



ジエチレングリコールジメタクリレート



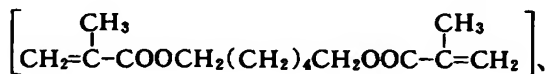
トリエチレングリコールジメタクリレート



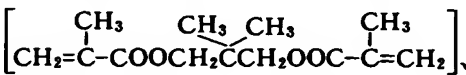
テトラエチレングリコールジメタクリレート



1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート



ネオペンチルグリコールジメタクリレート

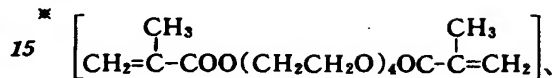


ジプロピレングリコールジメタクリレート

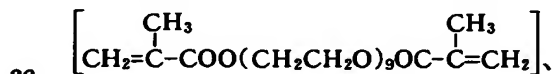
\*エポライト3002A

12

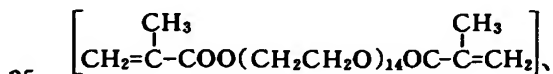
5



ノナンエチレングリコールジメタクリレート



テトラデカンエチレングリコールジメタクリレート



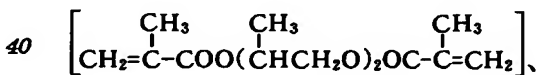
1, 3-ブタンジオールジメタクリレート



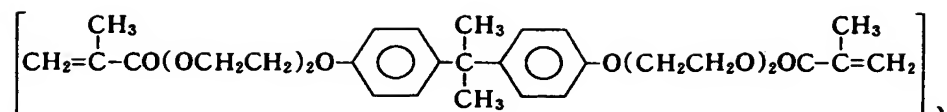
1, 4-ブタンジオールジメタクリレート

\*

35



ビスフェノールテトラエチレングリコールジメタクリレート



トリメチロールプロパントリメタクリレート



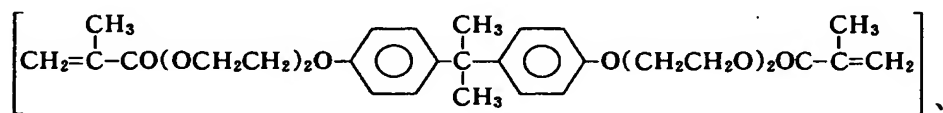
トリメチロールエタントリメタクリレート



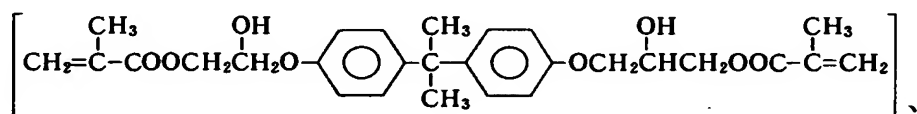
テトラメチロールメタントリメタクリレート \*



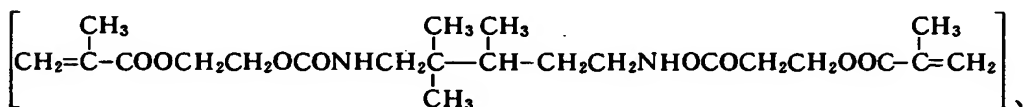
2, 2'-ビス (4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル) プロパン



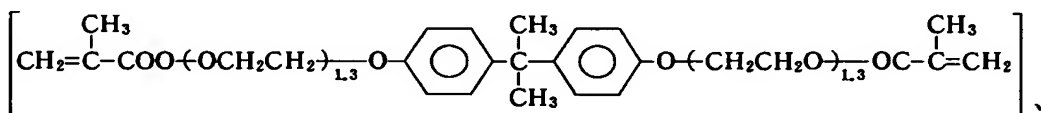
ビスフェノールジグリシジルエーテルジメタクリレート



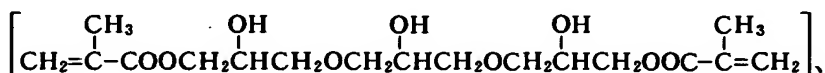
トリメチルベンチルジウレタンジメタクリレート 30



ビスフェノールポリエチレングリコールジメタクリレート 35



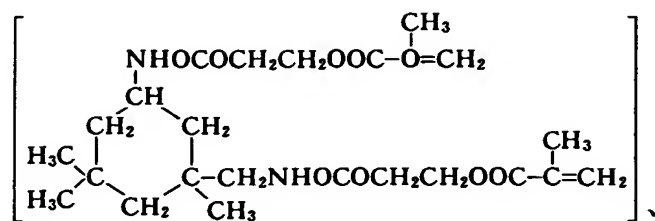
2-プロパノールジグリシジルエーテルジメタクリレート



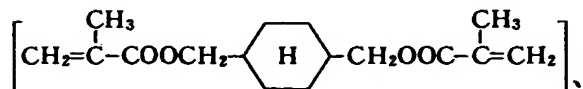
15

16

トリメチルシクロヘキシルジウレタンジメタクリレート



シクロヘキシルジメタノールジメタクリレート 10

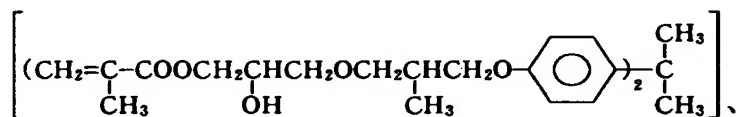


ジメタクリルジエチレングリコールジカーボネー 15\*エポライト3002M

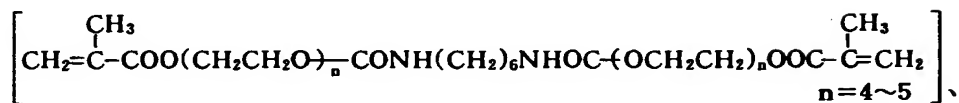
ト



\*



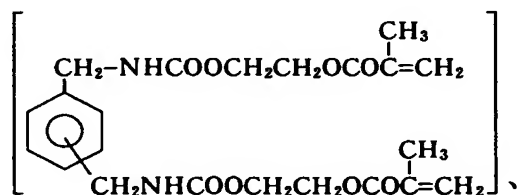
1, 6-ヘキサンジウレタンポリグリコールジメ 25 タクリレート



n=4~5

キシリレンジウレタンジメタクリレート

30



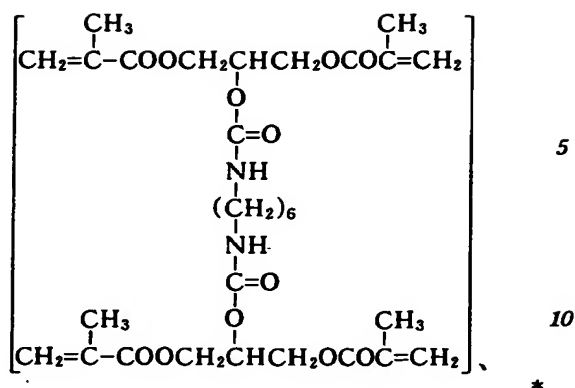
1, 6-ヘキシルジウレタングリセリンジメタク

リレート

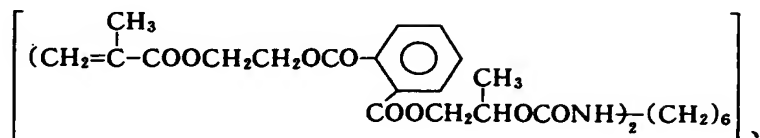


17

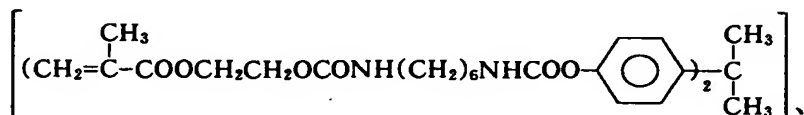
18



\* 1, 6-ヘキサンジウレタンジフタル酸ジメタクリレート

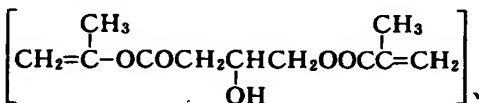


ビスフェノールA-ヘキシルジウレタンジメタクリレート

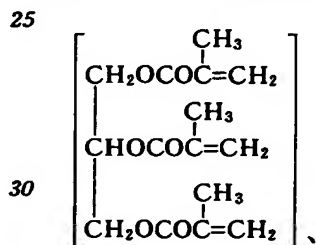
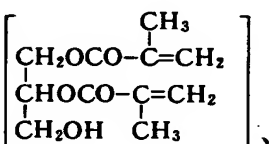


グリセリン 1, 3-ジメタクリレート

\*グリセリントリメタクリレート

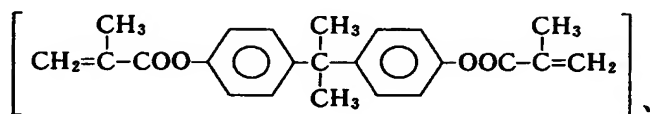


グリセリンジメタクリレート

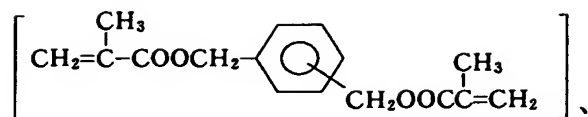


ビスフェノールAジメタクリレート

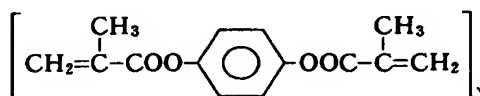
\* 35



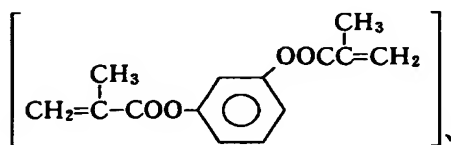
キシリレングリコールジメタクリレート



ヒドロキノンジメタクリレート



レゾルシンジメタクリレート



などがあげられる。これらのモノマーは単独で用いてもよいし、2種以上を任意の割合で混合して用いることもできる。

本発明の被覆用組成物に配合される粉末状無機充填剤(b)としては、ガラス粉(A-ガラス)、ガラスビーズ、アルミナ、気相法で合成されたアルミナ、酸化チタン、気相法で合成された酸化チタン、シリカサンド、乾式法で合成された無水ケイ酸、湿式法で合成された各種ホワイトカーボン、無定形シリカ、シリカサンド、ホワイトカーボン、これらのアルキルカルボン酸塩、シランカップラーもしくはチタンカップラーによる処理物、さらにコロイダルシリカ、メタノールシリカゾル、エタノールシリカゾル、n-プロパノールシリカゾル、アルミナゾル、リチウムシリケート、アミンシリケートおよび水ガラスからなる群から選ばれる1種以上の平均粒径1μないし1μmのものが使用でき、これにより被膜の密着性、表面硬度、耐引掻き性、耐摩耗性などの機械的特性、耐候性、耐熱性、耐薬品性、表面光沢性、表面平滑性などの被膜性能が向上することの他に、被膜の透明性などの光学的特性が良好であるので、透明なプラスチックの表面の被覆にとくに好適である。これらの粉末状無機充填剤(b)の配合割合は、前記多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーまたはそのプレポリマー(a)100重量部に対して通常5ないし250重量部の範囲であるが、5な

いし150重量部の範囲にあると前記性能の優れた被膜が得られるので好ましく、10ないし120重量部の範囲にあるととくに好ましい。

本発明の被覆用組成物に配合される重合開始剤

- 10 (c)としては、有機過酸化物、無機過酸化物、ニトリル系化合物、アゾ化合物、ジアゾ化合物、スルフィン酸化合物などのラジカル開始剤、ベンゾインあるいはアセトフェノン系化合物などの光増感剤、水素酸、ルイス酸またはアルカリ金属などのイオン開始剤があげられる。

- 15 これらの開始剤のうち有機過酸化物としては、たとえば、メチルエチルケトンパーオキシド、1, 1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサノン、2, 2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン、tert-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノール、2, 5-ジヒドロペルオキシド、ジtert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサノール、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、アセチルパーオキシド、プロピオニルペルオキシド、イソブチルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、m-トリロイルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネイト、ジn-プロピルペルオキシジカーボネイト、ジ2-エトキシエチルペルオキシジカーボネイト、アセチルシクロヘキシルスルホニルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシアセテート、tert-ブチルペルオキシイソブチレート、tert-ブチルペルオキシビバレート、tert-ブチルペルオキシネオデカノネイト、tert-ブチルペルオキシラウレート、tert-ブチルペルオキシベンゾエイト、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルペルオキ

シ) ヘキサン、tert-ブチルペルオキシマレイツクアシッド、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネイトあるいはこれらの混合物を例示でき、これらの有機過酸化物のうちでは、デカノイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、m-トリロイルペルオキシドなどのアシルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネイト、ジn-プロピルペルオキシジカーボネイトなどのパーオキシジカーボネイト、tert-ブチルペルオキシビバレート、tert-ブチルペルオキシ、2-エチルヘキサノエイトなどのペルオキシエステルが好ましい。また、前記重合開始剤のうちで無機過氧化物としては、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどが例示され、ニトリル系の化合物としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビスプロピオニトリル、2,2'-アゾビスバレロニトリルなどがあげられる。さらに前記重合開始剤のうちでアゾ化合物またはジアゾ化合物としては、たとえばジアゾアミノベンゼン、ニトロソアシルアリルミン、p-ニトロベンゼン、ジアゾニウム塩、アゾチオエーテル類などが使用され、またスルフィン酸化合物としてはp-トルエンスルフィン酸、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム、プロピルスルフィン酸などが例示される。これらの各種ラジカル開始剤は単独でも2種類以上を任意の割合で混合しても使用することができる。さらに、重合開始反応を促進させたり低温で行うために、前記重合開始剤と共にN, N-ジメチルパラトルイジン、N, N-ジメタノールパラトルイジン、N, N-ジエタノールパラトルイジン、トリノルマルブチルアミン、2-N-エチルアニリノエタノール、N, N-ジメチルアニリンなどのアミン類、テトラヒドロキノン、2,2'-(フェニルイミノ)ジエタノールなどのアルコール類、ベンゼンスルフィン酸、p-クロロベンゼンスルフィン酸、p-トルエンスルフィン酸などのスルフィン酸およびスルフィン酸塩、重亜硫酸ナトリウム、ソディウムサルファイト、硫酸第一鉄などの無機化合物、Ni、Co、Fe、Mnなどの金属の錯体類またはアルギン酸ナトリウムなどを有機過酸化物と組み合わせて用いることもできる。また前記重合開始剤のうちで光増感剤としては、たとえば水銀、塩化第2鉄、二塩化鉛などの無機塩、ベンゾフェノ

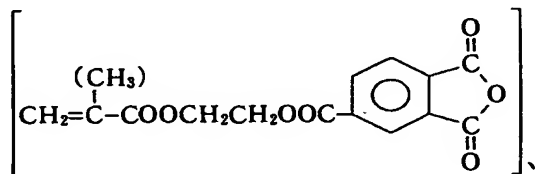
ン、ベンジル、シクロヘキサノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ピアセチルなどのカルボニル化合物、過酸化水素、tert-ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイルなどの過酸化物、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスプロパン、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾビス化合物、チオフェノール、チオクレゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、ジチオカルバミン酸メチル、ジフェニルスルフィド、テトラアルキルチウラムスルフィドなどの硫黄化合物または2-ブロムプロパン、1-クロロシクロヘキサンなどのハロゲン化合物があげられる。また、可視光線での増感剤として、ローダミン、エリスロシン、アクリルフラビン、フルオレッツセン、クリプトシアニンなどの色素を用いることもできる。これらの光増感剤のうちでは、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインメチルエーテルなどのカルボニル化合物、過酸化ベンゾイルまたはtert-ブチルペルオキシドなどの過酸化物を用いることが好ましい。また、前記重合開始剤のうちでイオン開始剤のカチオン系のものとして、硫酸、リン酸、過塩素酸、クロスルホン酸、塩酸、フッ化水素、フロリテイン、三塩化酢酸などの水素酸化合物、二塩化ベリリウム、塩化亜鉛、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素の各種錯体、三塩化ホウ素、三塩化アルミ、四塩化チタン、四ブロム化チタン、塩化第一スズ、塩化第二スズ、三塩化鉄などのルイス酸化合物、ヨウ素、過塩素酸銀などのカチオン生成物質などが例示でき、アニオン系開始剤としては、たとえばリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、メチルブロム化マグネシウムのようなグリニヤール試薬またはn-ブチルリチウム、ナトリウムナフタリン、臭化n-ブチル、塩化ベンジルなどのアルカリ化合物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの水酸化物をあげることができる。これらの重合開始剤(c)の配合割合は、前記多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーまたはプレポリマー(a)100重量部に対して通常、0.001ないし20重量部の範囲であるが、好ましくは0.005ないし10重量部の範囲である。

本発明の被覆用組成物は、前記多官能性アクリ

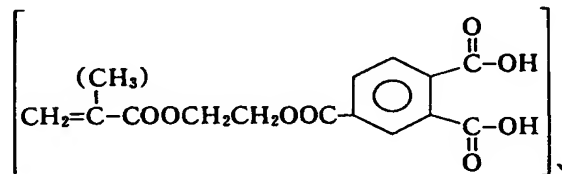
\*アクリル酸エステル、四級アンモニウム塩、スチレンのスルホン酸塩、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、ポリエチレングリコールのモノ(メタ)アクリル酸エステル、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、モノ〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕アシッドホスフェート



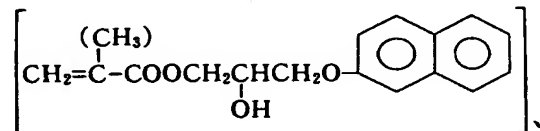
15 ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、無水マレイン酸、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリ  
20 メリット酸無水物



4-(メタ) アクリロイルオキシエチルトリメリ      ツト酸

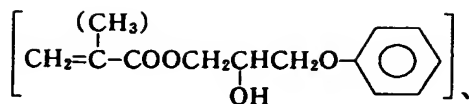


2-ヒドロキシ-3-オキシナフチルプロピル (メタ) アクリレート



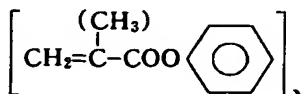
2-ヒドロキシ-3-オキシフェニルプロピル  
(メタ) アクリレート

25

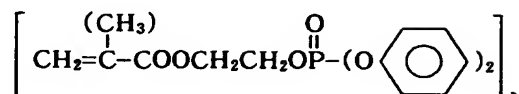


フェニル (メタ) アクリレート

5



\*



テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどがあげられる。

また、本発明の被覆用組成物には、前記構成成分の他に重合速度を調節する目的あるいは調製された該被覆用組成物の貯蔵安定性を向上させる目的で必要に応じて従来から公知の重合禁止剤を配合することもできる。その配合割合は本発明の被覆用組成物から得られる被膜性能を損なわない範囲ならば任意であるが、前記多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーまたはそのプレポリマー(a)100重量部に対して通常1重量部以下、好ましくは0.01重量部以下の範囲である。さらに、本発明の被覆用組成物には、該組成物の調製の際あるいは被覆作業の際の粘度を調整する目的で必要に応じて溶剤を配合することもできる。溶剤は前記多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーまたはそのプレポリマー(a)および前記重合開始剤(c)を溶解するかもしれないし均一に分散するものならばいかなる溶剤でも使用することができ、その使用割合は前記多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーまたはそのプレポリマー(a)100重量部に対して通常500重量部以下の範囲であり、好ましくは400重量部以下の範囲である。

本発明の被覆用組成物を調製する方法としては、種々の方法が採用されるが、[1]前記多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーまたはそのプレポリマー(a)、粉末状無機充填剤(b)、重合開始剤(c)および必要に応じてその他の添加剤、単

26

\*ジフェニル-2(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート

官能性モノマーならびに溶剤からなる配合物を混練する方法；[2]前記多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーまたはそのプレポリマー(a)、前記粉末状無機充填剤(b)および必要に応じてその他の添加剤、単官能性モノマーならびに溶剤からなる配合を混練した後さらに前記重合開始剤(c)を加えてさらに混練する方法；[3]前記[1]または[2]の方法において必要に応じて配合する添加剤、単官能性モノマーならびに溶剤の1部または全部を前記配合物の混練の際あるいは混練した後に添加し、さらに混練する方法などを採用することができる。この被覆用組成物の調製の際の混練操作としては従来から知られている通常の方法が採用される。具体的には、ロール、パンバリーミキサー、ボールミル、アトライター、ウィツバ、オクスミキサー、ディゾルバー、ホモジナイザー、コロイドミル、サンドミル、振動ミル、ミキサー、攪拌混合槽などによる混練を例示することができる。前記方法による混練操作により、均一に分散された分散液状ないし分散ペースト状の被覆用組成物が得られる。

本発明の被覆用組成物を被塗物(基材)に被覆し、被膜を形成させる方法としては従来から公知の方法に従って実施することができる。たとえば、基材の表面を適当な溶剤で洗浄し、必要に応じて乾燥した後、公知の方法で前処理を施し、その基材の表面に本発明の該被覆用組成物を塗布し、必要に応じて乾燥させた後、硬化させる。なお、ここで塗布後の乾燥工程と硬化の工程を同時に実施することもできる。次に各工程について簡単に例示するが、これらの例示の方法に限定され

るものではない。基材表面の洗浄方法としては、種々の溶剤による洗浄、アルカリ水溶液による洗浄、界面活性剤による洗浄、超音波による洗浄、電解による洗浄、ブラスト処理などを例示することができる。基材表面の前処理としては、サンドブラスト処理、酸またはアルカリによるエッチング処理、フレーム処理、コロナ放電処理、アーク放電処理、グロー放電処理、プラズマ放電処理、プライマー処理、化学処理などを例示することができる。これらのうちプライマー処理に使用されるプライマーとしては、エポキシ樹脂、シアノアクリレート、ポリアミド・エポキシ樹脂、ニトリルゴム、クロロブレンゴム、塩素化ポリオレフィン、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ポリウレタンなどの一般に接着剤として使用されているものを用いることもできる。また、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、酢酸ビニル、スチレンなどのモノオレフィンとエチレンとの共重合体、もしくはその共重合体を無水マレイン酸トリビニルメトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、4-(メタ)アクリロイルエチルトリメリット酸無水物などで変性したポリマーをトルエンやトリクロルエタンなどで溶液にしたものを用いてもよい。また一般に、基材表面への本発明の被覆用組成物の塗布方法としては、スプレー法、浸漬法、バーコーター法、ロールコーター法、スピンコーター法、ゲルコート法などを例示することができる。乾燥方法としては、自然乾燥法、キャリアガスによる強制乾燥法、赤外線炉、遠赤外線炉、熱風炉などを用いた加熱乾燥法などを例示することができる。また、前記方法で形成された塗膜を硬化させ、被膜を形成させる方法としては、光による硬化方法、熱による硬化方法、電子線による硬化方法、放射線による硬化方法などが例示できる。前記例示方法のうちで、基材の種類ならびに本発明の被覆用組成物の各構成成分の種類に応じて適した方法が採用される。以上に記載した方法によつて処理することにより優れた性能の被膜が得られる。

本発明の被覆用組成物による被膜処理が施される基材はとくに限定されないが、各種のプラスチックが好適に用いられる。プラスチックとし

て具体的には、ポリビスフェノールA-カーボネート、ポリアリルジグリコールカーボネートなどのポリカーボネート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレートなどのポリアクリレート系重合体(アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、エチレングリコールジメタクリレートなどとの共重合体を含む。)、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、テレフタル酸・イソフタル酸・ビスフェノールA共重合体、オキシ安息香酸重合体などのポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体などのポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリロニトリル共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体、プロピレン・塩化ビニル共重合体、エチレン・塩化ビニル共重合体などのオレフィン・極性基含有オレフィン共重合体、エチレン・α-オレフィンと非共役もしくは共役ジエンとの3元共重合体、EPSAN樹脂などのオレフィン系グラフト共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩素化メチルペンテンポリマーなどの塩素化樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体の部分加水分解物の金属塩〔サーリン(商品名)〕などのアイオノマー樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリ四フッ化エチレン樹脂や四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン共重合体、四フッ化エチレン、パーフルオロアルコキシエチレン共重合体、エチレン、四フッ化エチレン共重合体などのフッ素樹脂、フェノキシ樹脂、ブタジエン樹脂、不飽和ポリエステル、ニトロセルロース、アセチルセルロース、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンオキサイド、変性ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリイミド、ポリアミド、ポリアセタール、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、グアナミン樹脂、ジアリルフタレ

ート樹脂、ビニルエステル樹脂、フラン樹脂、ユリア樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、ケトン樹脂、プロピオン酸ビニル樹脂、ポリエチレンオキサイド、ポリテルペン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、マレイン酸樹脂、レゾルシノール樹脂などを例示することができ、これらの2種以上のプラスチックの混合物に適用することもできる。また、前述のプラスチックにガラス繊維や炭素繊維などを配合して強化した繊維強化プラスチックや、前述のプラスチックにタルクや炭酸カルシウム、シリカなどの無機物を配合した強化プラスチックにも適用することができる。

前記基材のいずれに本発明の被覆用組成物よりなる被膜を形成させても、表面硬度、耐引掻き性および耐摩耗性、可とう性などの機械的特性に優れ、かつ耐候性、耐熱性、耐薬品性および表面光沢性に優れた被膜を得ることができるという特徴がある。また、前記基材のうちでプラスチックの透明基材に本発明の被覆用組成物よりなる被膜を形成させる際に粉末状無機充填剤を前述のように選択して配合すると、前述の優れた性能に加えて透明性の優れた被膜が得られるので、基材の透明性を損なわないという特徴を有している。

これらの表面処理を施した表面被覆材料のうちで、透明もしくは半透明なものは、ガラス、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン材料などの透明材料が用いられている用途に適用できる。例えば、採光板、スカイドーム、太陽熱温水器のパネル板、グローブボックスのパネル板、時計のガラス、メガネやカメラ、コンタクトレンズなどの各種レンズ、光学プリズム、血液バッグ、コーヒーメーカーのシャワードームやコーヒー入れ、水タンク、照明器のカバー、プレイヤーなどステレオ装置のカバー、各種メーターの文字板やカバー、自動車のヘッドランプあるいはテールランプのカバーレベルセンサ、ガラスの飛散防止用フィルム、離型フィルム、絶縁フィルム、農業用フィルムなどの各種フィルム、光再生型のビデオディスク、衣類乾燥機、電気洗濯機、ドライヤー、油槽などの各種装置ののぞき窓、オートバイ、ジープ、モーターボートなどの風防ガラス、自動車のガラス（フロントガラス、リアウイ

ンドウ、オペラウインドウ、三角窓、サンルーフ）、温室、家屋、水槽などの窓ガラス、食器、鏡、シヨウ油瓶、化粧瓶などの各種容器、リレーケース、ヒューズボックスなどに使用できる。以上に例示したほかにも、家電製品、自動車部品、自動販売器部品、一般工業材料、土木建築材料、事務情報機器、電子部品、包装材料、スポーツ用具、医療器具、原子力関係部品にも使用することができる。

また、透明な表面被覆材で、それよりも屈折率の高いプラスチックやセラミックスなどのファイバーを被覆したものは、光ファイバー素子として用いることができる。

透明な材料を顔料によつて着色したものは、次のものに使用できる。例えば、カーテン、スクリーン、テーブルクロス、防水防湿フィルム、防水シート、絶縁フィルム、床タイル、床シート、ドア、テーブル板、壁タイル、カウンタートップ化粧板、たな板、壁シート、壁紙、家具、軽量壁板、食器、いす、バスタブ、便器、冷蔵庫、壁パネル、給排水管、配線管、ダクト、カーテンロッド、雨どい、断熱材、塗膜防水材、幕、窓枠、自動車のホイール、各種容器、自動車の内装材、化粧台、フラワーボックス、パーティクルボード、瓦、雨戸、シャッター、防水パン、パイプ、配線材料、ギヤカム、つまみ、電磁弁枠、ファン、インパネ、バンパー、ブレーキなどがあげられる。以上の他にも、家電製品、自動車部品、自動販売器部品、土木建築材料、一般工業材料、事務情報機器、電子部品、包装材料、スポーツ用具、医療器具、原子力関係部品にも使用することができる。

次に、本発明を実施例によつて具体的に説明する。なお、実施例中の評価は次のような方法で行った。

- (1) 鉛筆硬度：JIS K5651-1966に準ずる。
- (2) マルテンス硬度：マルテンス引掻硬度試験器（東京衡機製）を用い、ダイヤモンド錐の先端に10gの加重をかけて被膜を傷つける。ついで顕微鏡で引掻痕の巾を測定し、その逆数でマルテンス硬度を示す。値の大きい方が硬い。
- (3) 耐摩耗性：JIS T8147-1975の方法に準じて800gの炭化けい素質研削材を被膜上に落下させる。試験前後のくもり度（HAZE）の差で耐

31

摩耗性を表わす。数字が小さいほど耐摩耗性がよい。なお、HAZEの測定はASTM D-1003に準じて行つた。

- (4) 密着性：JIS K5400-1979中のゴバン目テストに準じて行つた。判定は100個のゴバン目中、何個が接着していたかで示す。
- (5) 可とう性：幅5mm、長さ10cmの短冊状の試験片を切り出す。これを直径2cmの円柱の外周にそつて折りまげ、被膜がひびわれるか基材から剥離する時の角度で示す。値の大きい方が可とう性がよい。
- (6) 耐候性：5cm×10cmの試験片をサンシャインウェザロメーター中に入れて、被膜の着色、剥離、ひびわれを目視で観察した。
- (7) サーマルサイクルテスト：表面に被膜をもつ3cm×6cmの試験片を65℃の温水に1時間浸漬した後、ただちに0℃の氷水に10分間浸漬し、つづいて80℃で1時間熱風乾燥する。これを数回くり返した後に、密着性、耐摩耗性を測定した。
- (8) 耐温水性：80℃の温水中に所定時間試験片を浸漬した後に、被膜のひびわれまたは剥離を目視で調べるとともに密着性を測定した。
- (9) テーパー摩耗：ASTM D-1044に準じて測定を行つた。

\*10 衝撃強度：デュボン衝撃試験器を用いて23℃で測定を行つた。

(11) 光線透過率：ASTM D-1003に準じて測定を行つた。

#### 5 参考例 1

強力な攪拌装置のついた混合器内に、ベンゾイルペルオキシド1.5重量部を溶解したジエチレングリコールジメタクリレート



150重量部と平均粒径が約20mμの微粉シリカ（日本アエロジル社製、商品名アエロジルR-972）26重量部を仕込んだ後、混合器を水道水で冷却しながら攪拌し、微粉シリカの表面がモノマーでぬれるまで十分に混合する。ついで、アルミナボールを充填したアトライター（三井三池製作所製）に前記混合物をうつし、リアクアーを水道水で冷却しながらアジテーターを100rpmで回転し、2時間混合した。その後、反応器から混合物を取り出し被覆用組成物とした。この被覆用組成物は乳白色の粘稠な液体であつた。

#### 参考例 2

エタングリシジルエーテルジアクリレート

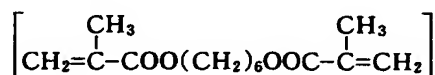
\*25



200g、平均粒径が約15mμのメタノールシリカゾル（日産化学製）332g、n-ブタノール68gおよびベンゾインプロピルエーテル10gを容積2ℓのホモジナイザーに仕込み、容器を氷冷しながら1時間混合した。得られた被覆用組成物は乳白色の液体であつた。

#### 参考例 3

ベンゾインエチルエーテル2gを溶解した1,6-ヘキサジオールジメタクリレート



150gを口径26cmの乳鉢に入れ、平均粒径が約20mμの気相法で合成した微粉シリカ（日本アエロジル社製、商品名アエロジルR-972）45gを加えて、フレーク状になるまで十分に混合する。

ついで、このフレーク状物を二本ロール上にうつし、さらに平均粒径約20mμのアルミナ105gを加えて、均一になるまで室温で十分に混合した。このようにして得られた被覆用組成物は粘稠で透明なゲル状物（ゲルの平均粒径約150mμ）であつた。

#### 35 実施例 1

ポリメチルメタクリレート（PMMA）のプレスシートをプラズマアツシャー（柳本製作所製、LTA-2LD型）を用いて、O<sub>2</sub>流量20cc/分、減圧度1mmHgで10秒間プラズマ放電処理をした。このシートに参考例1で調製した被覆用組成物をバーコーターで塗布し、その表面を2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムで被覆した後に、窒素雰囲気下、120℃で、10分間硬化させた。被膜の性能を表1に示した。



## 比較例 1

参考例 1 と同様にしてシリカを含まない被覆用組成物を調製し、実施例 1 と同様にして被覆処理を行った。被膜の性能を表 1 に示す。

表 1

	膜厚 ( $\mu$ )	鉛筆 硬度	マルテン ス硬度 (1/mm)	密着 性	光線透 過率 (%)
実施 例 1	10	8H	80	100/ 100	93
比較 例 1	10	4H	40	100/ 100	93

## 実施例 2、比較例 2

参考例 1 において、1.5重量部のベンゾイルペ  
ルオキシドの代わりに5重量部のベンゾインエチ  
ルエーテルを用い、さらに200重量部のn-ブタ\*

表 2

	膜厚 ( $\mu$ )	鉛筆 硬度	密着性	耐摩耗性 ( $\Delta\%$ HAZE)	耐折曲げ 性( $^{\circ}$ )	耐ヒートサイ クル性*1	耐温水性*2
実施例 2	5	2H	100/100	6	180以上	変化なし	変化なし
比較例 2	5	F	100/100	7	45	変化なし	密着性が0/100 まで低下

注 \*1 ヒートサイクル 5回後の結果。

\*2 5日後の結果。

## 実施例 3、比較例 3、比較例 4

ポリ-4-メチル-1-ペンテン (三井石油化  
学工業製、商品名MX004) の2mm厚の射出成形  
シートを、無水マレイン酸変性EPR(無水マレ  
イン酸含量:7.7wt%、 $[\eta]=2.2$ ) の15g/l濃度の  
1, 1, 1-トリクロルエタン溶液に10秒間浸漬  
し、プライマー処理を行った。室温で5分間放置  
後、参考例 2 で調製した被覆用組成物をアブリ  
ケ-ターを用いて被覆し、室温で5分間乾燥した  
のち窒素雰囲気下に超高圧水銀灯で光を10分間照射  
して硬化を行った (実施例 3)。

つぎに、前記ポリ-4-メチル-1-ペンテン

\*ノールを加えた以外は、同じ処法で被覆用組成物  
を調製した。

つぎに、市販の厚さ2mmのポリカーボネートシ  
ート (筒中プラスチック製、商品名サンロイド  
5 ポリカエース) をコロナ放電処理器 (巴工業製)  
を用いて、電圧200V、巻取り速度7mm/分の条  
件でコロナ放電処理をした。ついでこのシートを  
前述した被覆剤中へ15秒間デイツピングした後、  
室温で5分乾燥した後に雰囲気室を置換し、超  
10 高圧水銀ランプで光を14分間照射することによ  
つて硬化を行った (実施例 2)。得られた被膜の物  
性を表 2 に示した。また、被膜処理を行ってい  
ない市販の表面硬度改良ポリカーボネートのシ  
ート (筒中プラスチック製、商品名サンロイドポ  
リカエースMR) の性能 (比較例 2) を表 2 に示  
した。

のシートをビニルトリエトキシシラン変性EPR  
(ビニルトリエトキシシラン含量17.5wt%、 $[\eta]=$   
2.5) の15g/l濃度の1, 1, 1-トリクロルエ  
タン溶液に5秒間浸漬し、プライマー処理を行  
つた。室温で5分間乾燥した後に、このシートを  
シリコンオリゴマー系の被覆剤 (信越化学製、商  
品名X-12-917) 中に10秒間デイツピングし、  
5分間室内に放置後、80°Cで1時間焼付けを行  
つた (比較例 3)。

前記、2つの被膜の性能と、被覆していない前  
記ポリ-4-メチル-1-ペンテンのシート (比  
較例 4) の性能を表 3 に示した。

表

3

	膜厚 ( $\mu$ )	鉛筆 硬度	耐摩耗性 ( $\Delta\%HAZE$ )	密着 性	耐折曲げ 性( $^{\circ}$ )	耐ヒートサ イクル性	耐温水性	耐候性
実施例 3	5	H	6	100/ 100	150	5回で変化 なし	15日間変化な し	300時間変化 なし
比較例 3	5	F	5	100/ 100	15以下	1回でひび われ発生	1日でひびわ れ発生	20時間でひび われ発生
比較例 4	—	3B	60	—	—	—	—	40時間で表面 にクラック発 生

## 実施例 4

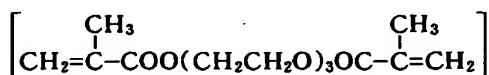
参考例 3 で調製した被覆組成物を実施例 2 と同様の方法でコロナ放電処理したポリメチルメタクリレートシートの上に均一にのせて、鏡面仕上げを施したロールを用いて厚みを調整した。ついでコート面に 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムをのせ、さらに鏡面仕上げを施した熱板をのせてから熱板を加熱し、120°C で 10 分間硬化させ膜厚 30 $\mu$  の被膜を得た。その物性を表 4 に示す。

表 4

	鉛筆 硬度	耐摩耗性 ( $\Delta\%HAZE$ )	密着 性	耐折 曲げ 性( $^{\circ}$ )	光線透 過率 (%)
実施 例 4	9H以 上	5	100/ 100	80	94

## 実施例 5、比較例 5

参考例 2 のエタンジグリシジルエーテルジアクリレートの代わりにトリエチレングリコールジメタクリレート



を用いる以外は同様にして被覆組成物を調製し\*



を用いる以外は同様にして被覆組成物を調製した。

ついで、市販のポリカーボネート (PC) シートを実施例 3 と同様の方法に従ってプライマー処理し、このシート上に前記の被覆組成物をパ

\*た。

ついで市販の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (東レ製、商品名ルミラー) を実施例 2 と同様の方法でコロナ放電処理を行った。このフィルム上に前記被覆組成物をアプリケーションを用いて被覆し、40°C で 10 分間乾燥した後に、窒素雰囲気下に超高圧水銀ランプを用いて 16 分間光硬化を行い、膜厚 8 $\mu$  の被膜を形成させた (実施例 5)。この被膜の物性を表 5 に示した。また、被覆処理を施していない前記 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (比較例 5) の性能を表 5 に示した。

表 5

	鉛筆 硬度	耐摩耗性 ( $\Delta\%HAZE$ )	密着 性	耐折 曲げ 性( $^{\circ}$ )	光線透 過率 (%)
実施 例 5	4H	10	100/ 100	180以 上	88
比較 例 5	H	60	—	—	86

## 実施例 6、比較例 6

参考例 2 のエタンジグリシジルエーテルジアクリレートの代わりにイソプロピルジグリシジルエーテルジメタクリレート

コーターで被覆した後、実施例 3 の方法に従って光硬化を行った。この表面処理ポリカーボネートシートを所定の溶剤に常温で 24 時間浸漬した後、被膜処理を施したシートの状態を目視で観察した。その結果を表 6 に示した。また、市販されて

いる表面硬化ポリカーボネート（G.E.社製、商品名マルガード）の性能（比較例 6）を表 6 に示し\*

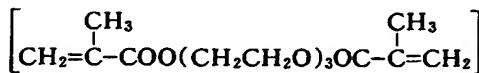
表

6

溶剤	トルエン	酢酸エチル	メチルエチルケトン	四塩化炭素	エタノール	10%水酸化ナトリウム	10%硫酸
実施例 6	被膜・基材とも変化なし	同 左	同 左	同左	同 左	同 左	同左
比較例 6	基材が白濁	被膜が剥離 基材は白濁	同 左	被膜が一部剥離	被膜・基材とも変化なし	同 左	同左

## 実施例 7

攪拌羽根と還流冷却管のついた5000ccの4つ口フラスコにトリエチレングリコールジメタクリレート



200gとアセトン1800ccを添加して攪拌下に系内を窒素置換した後に、アセトンがリフラックスするまで昇温した。アセトンのリフラックス条件下に、100ccのアセトンに溶解したベンゾイルペルオキシド27gを滴下ロータを用いて1分で添加し、10分間重合させた後、室温になるまで放冷し、透明な反応混合液を10ℓのメタノールで析出させて濾過した後、ケーキを室温で24時間減圧乾燥してプレポリマー30gを得た。得られたプレポリマーはG.P.C.測定により、数平均分子量は76000、分子量分布は2.5であり、その融点は150℃であつた。

ついで、このプレポリマー30gを0.03gのベンゾイルペルオキシドを含む150ccのアセトンと200ccのメチルエチルケトンの混合溶媒に室温で溶解した後に、この溶液を500ccの混合槽をもつディソルバーに移した。さらに、微粉シリカ（日本アエロジル社製、商品名アエロジルR-972）3gを加えて混合槽を氷冷しながら1時間混合し被覆用組成物とした。

実施例 3と同様の方法でプライマー処理したポリ-4-メチル-1-ペンテン（三井石油化学工業製、商品名MX004）のシートを前記被覆用組成物中に20秒間浸漬し、室温で2分間風乾した。ついでこのポリ-4-メチル-1-ペンテンのシートを15分間100℃に加熱して熱硬化し、10μの被膜を形成させた。この被膜の物性を表 7 に示し

た。

表

7

	鉛筆硬度	耐摩耗性 (Δ%HAZE)	密着性	耐折曲げ性(°)	光線透過率(%)
実施例 7	2H	10	100/100	180°以上	94

15

## 比較例 7

参考例 1において、微粉シリカの代りに、薄片状の微粉タルク（平均粒径：約2μ、松村産業製、商品名ハイファイラー5000PS）を用いる以外は同様にして被覆用組成物を調製した。

この組成物を用いて実施例 1のとおり被膜を調製した。その性能を表 8 に示す。この被膜は光線透過率が39%と低く、不透明であつた。

表

8

	膜厚(μ)	鉛筆硬度	マルテンス硬度(1/mm)	密着性	光線透過率(%)
比較例 7	10	7H	80	100/100	39

30

## 比較例 8

参考例 1において、微粉シリカ（日本アエロジル社製、商品名アエロジルR-972）の代りに、平均粒径が約2.5μのシリカ（富士デヴィソン社製、商品名サイロイド72）を用いる以外は同様にして、被覆用組成物を調製した。この組成物を用いて実施例 1のとおり被膜を調製した。被膜の性能を表 9 に示す。この被膜は実施例 1のものに比べて、光線透過率が56%と大幅に低いほか、鉛筆硬度が若干低い。

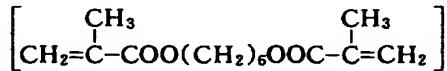
40

表 9

	膜厚 ( $\mu$ )	鉛筆 硬度	マルテン ス硬度 (1/mm)	密着 性	光線透 過率 (%)
比較 例 8	10	7H	70	100/ 100	56

## 実施例 8、比較例 9

参考例 1 に記載した方法で、ベンゾインエチル  
エーテル10重量部、1, 6-ヘキサンジオールジ  
メタクリレート



100重量部、トリメチロールプロパントリメタ  
クリレート



100重量部、微粉シリカ（日本アエロジル社製、  
商品名アエロジルR-972）52重量部、n-ブタ  
ノール70重量部から被覆用原料液を調製した。こ  
れを攪合槽に入れ、さらにn-ブタノール140重  
量部を加えて十分に混合した後に、槽より取り出  
し、400メツシュのスクリーンで濾過して、被覆  
用組成物を調製した。

ついで、表面を清浄にした市販の3mm厚のポリ  
カーボネートシート（筒中プラスチック製）に  
前述の被覆用組成物をバーコーターを用いて塗布  
した。ついで30℃で10分間乾燥後、窒素雰囲気下  
に高圧水銀ランプによつて10分間紫外線を照射し  
て硬化させた。この表面硬化ポリカーボネートシ  
ート（実施例 8）の物性を市販の表面硬化ポリカ  
ーボネートシート（G.E.社製、商品名マルガー  
ド）（比較例 9）と比較して表10に示した。

表 10

項目(単位)	実施例 8	比較例 9
膜厚 ( $\mu$ )	5	5
鉛筆硬度 (—)	2H	2H

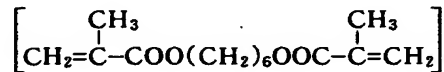
項目(単位)	実施例 8	比較例 9
密着性 (—)	100/100	100/100
耐摩耗性 ( $\Delta\%$ HAZE)	4~7	5~10
テーパー摩耗 ( $\Delta\%$ HAZE)	4	4
光線透過率 (%)	91	90
耐候性(300時間) (—)	異常なし	白点が発生
耐温水性(25日間)*1 (—)	異常なし	密着性低下 (0/100)
耐沸水性(10日間)*2 (—)	異常なし	ひびわれ発生密着 性低下 (0/100)
サーマルサイクルテス ト(10回) (—)	変化なし	変化なし

注 \*1 密着性も評価した。

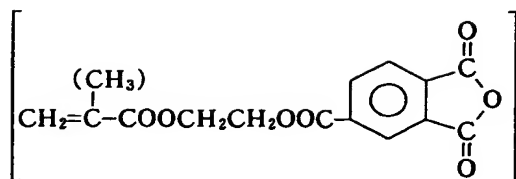
\*2 沸騰水に試験片を10日間浸漬後、  
耐温水性と同じ試験項目に加えて密  
着性も評価した。

## 実施例 9、比較例10

実施例 8 に示した被覆用組成物の調製法におい  
て、モノマーを 1, 6-ヘキサンジオールジメタ  
クリレート



190重量部と 4-メタアクリロイルオキシエチル  
トリメリット酸無水物



10重量部、シリカの種類を触媒化成製OSCAP-3102に変更する以外は実施例8の方法で被覆用組成物を調製した。表面を清浄にしたエポキシ樹脂とガラスパルーンの板状硬化成形物を実施例3と同様の方法でプライマー処理を行つた後、超音波で脱泡を行つた前述の被覆用組成物中に20秒間浸漬し、ゆつくりと引上げた後に40℃で3分間乾燥した。その後、低圧水銀灯を用いて4分間紫外線を照射して硬化を行つた。この表面被覆硬化成形物（実施例9）の物性を未処理の前記板状硬化成形物（比較例10）と比較して表11に示す。

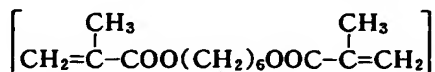
表 11

項目(単位)	実施例 9	比較例10
密着性 (一)	100/100	—
耐摩耗性*1 (一)	ほとんど傷 がつかない	著しく傷 がつく

(注 \* 1 目視にて判定した。)

### 实施例10、比较例11

### 1. 6-ヘキサンジオールジメタクリレート



100重量部、ベンゾインメチルエーテル3重量部、メタノールシリカゾール（日産化学製）100重量部、イソプロピルアルコール15重量部、トルエン15重量部を参考例1に示したアトライターを用いて混合し、被覆用組成物を得た。

実施例2に記述した方法でコロナ放電処理を施した3mm厚のポリメチルメタアクリレート（PMMA、三菱レイヨン製）シートを前述の被覆用組成物中にゆつくりと浸漬したのち10秒間たつてからゆつくりと引上げた。このシートを25℃で5分間乾燥したのち、窒素雰囲気下に高圧水銀灯を10分間照射して光硬化を行った。得られた表面硬化PMMAシート（実施例10）の物性を市販の

表面硬化PMMAシート（三菱レイヨン製、アク  
リライトAR）（比較例11）と比較して表12に示  
す。

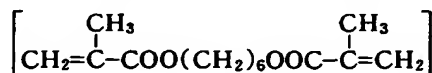
表 12

項目(單位)	実施例10	比較例11
膜厚 (μ)	4	3
密着性 (—)	100/100	100/100
耐摩耗性 (Δ%HAZE)	5	13
テーパー摩耗 (Δ%HAZE)	10	26
デュボン衝撃 (kg・cm)	40	30
光線透過率 (%)	92.5	92.0

ここでデュボン衝撃で実施例10の方が比較例11よりも強いのは、硬化時の重合収縮が少ないために基材のPMMAにかかるひずみが少なかったためと考えられる。

### 实施例11、比较例12

ベンゾインイソプロピルエーテル 8 重量部、  
1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート



200重量部、メタノールシリカゾル（日産化学製）70g、微粉シリカ（日本アエロジル社製、商品名アエロジルR-972）30gおよびイソプロパノール130gを参考例1に記載したアトライターを用いて参考例1と同様の方法で混合した後に、400メツシュのステンレス製スクリーンを用いて濾過し、被覆用組成物を得た。

表面を清浄にしたポリスチレンシート（三菱樹脂製）にパーコーター法で前記被覆用組成物を塗布し、20℃にて10分間乾燥後、窒素雰囲気下にキセノンランプを10分間照射して硬化を行った。得られた表面硬化ポリスチレンシートの物性（実施

43

例11)を、未処理のポリスチレンシート(比較例12)と比較して表13に示す。

表 13

項目(単位)	実施例11	比較例12
密着性 (—)	100/100	—
鉛筆硬度 (—)	2H	F
耐摩耗性*1 (—)	ほとんど傷 がつかない	著しく傷 がつく

(注 \*1 目視にて判定した。)

#### 実施例12、比較例13

参考例1に記載した方法で、ベンゾインエチル  
エーテル6重量部、1, 6-ヘキサジオールジ  
アクリレート〔 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{OOC}-$  15  
 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 〕60重量部、トリメチロールプロパン  
トリアクリレート〔 $(\text{CH}_2=\text{CH}-$   
 $\text{COOCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$ 〕140重量部、メタノール  
シリカゾル(日産化学製)180重量部、イソプロ  
パノール100重量部をデイスルバーを用いて混合 20  
し、被覆用組成物を調製した。

ついで表面を清浄にした市販の3mm厚のポリカ  
ーボネートシート(筒中プラスチック製)に前述  
の被覆用組成物をパーコーターを用いて塗布し  
た。ついで40℃で5分間乾燥後、空気雰囲気下に 25  
高圧水銀灯を1分30秒間照射して硬化させた。

この表面硬化ポリカーボネートシート(実施例  
12)の性能を市販の表面硬化ポリカーボネートシ

44

ート(帝人化成製、商品名バンライトMR)(比  
較例13)と比較して表14に示す。

表 14

項目(単位)	実施例12	比較例13
膜厚 ( $\mu$ )	5	5
鉛筆硬度 (—)	2H	F
密着性 (—)	100/100	100/100
耐摩耗性 ( $\Delta\% \text{HAZE}$ )	9	10
テーパー摩耗 ( $\Delta\% \text{HAZE}$ )	3	23
光線透過率 (%)	91	90
耐候性(300時間)(—)	異常なし	白点が発生 密着性が低下 (20/100)
耐沸水性(10日間)(—)	異常なし	膜が剥離
サーマルサイクルテス ト(10回)(—)	変化なし	変化なし

【公報種別】特許法第64条の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)10月5日

【公告番号】特公平2-60696

【公告日】平成2年(1990)12月18日

【年通号数】特許公報2-1518

【出願番号】特願昭55-150130

【特許番号】1815116

【国際特許分類第5版】

C09D 135/02

7921-4J

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーまたはそのプレポリマー (a) 100重量部に対して、ガラス粉、ガラスビーズ、アルミナ、気相法で合成されたアルミナ、酸化チタン、気相法で合成された酸化チタン、シリカサンド、乾式法で合成された無水ケイ酸、湿式法で合成されたホワイトカーボン、無定形シリカ、シリカサンド、ホワイトカーボン、これらのアルキルカルボン酸塩、シランカップラーもしくはチタンカップラーによる処理物、さらにコロイダルシリカ、メタノールシリカゾル、エタノールシリカゾル、n-プロパノールシリカゾル、アルミナゾル、リチウムシリケート、アミンシリケート、および水ガラスからなる群から選ばれる1種以上の平均粒径1m $\mu$ ないし1 $\mu$ の粉末状無機充填剤 (b) を5ないし250重量部の範囲、ならびに重合開始剤 (c) を0.001ないし20重量部の範囲で含有し、かつ20重量部を超える単官能性モノマーを含有しない透明な組成物からなることを特徴とするプラスチック被覆用組成物。

2 多官能性アクリル系カルボン酸エステルモノマーまたはそのプレポリマー (a) 100重量部に対して、粉末状無機充填剤 (b) を5ないし150重量部の範囲および重合開始

剤 (c) を0.005ないし10重量部の範囲で含有する特許請求の範囲第 (1) 項に記載の組成物。」と補正する。

2 第4欄15行「含有する」を「含有し、かつ20重量部を超える単官能性モノマーを含有しない透明な組成物からなる」と補正する。

3 第23欄19行「範囲であ」の次に「り、20重量部を超えると被膜性能、特に表面硬度が低下す」を挿入する。

4 第43欄19行「(日産化学製」の次に「、固形分濃度30重量%」を挿入する。

5 第44欄20行「表14の表」の次に「実施例13 実施例12において、メタノールシリカゾル(日産化学製、固形分濃度30重量%)を1667重量部(多官能性モノマー100重量部に対して250重量部)添加して、同様に試験した結果、光線透過率73%、密着性98/100であり、透明な被膜が得られた。

比較例14

実施例12において、メチルアクリレートモノマー50重量部(多官能性モノマー100重量部に対して25重量部)をさらに添加して、同様に試験した結果、被膜の鉛筆硬度はFであり、実施例12より劣っていた。」を加入する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**